

共鳴ラマン励起プロフィールに及ぼす溶媒効果の理論的研究

著者	斎藤 峯雄
号	975
発行年	1986
URL	http://hdl.handle.net/10097/24771

氏名・（本籍）	さいとう みね お 齋 藤 峯 雄
学 位 の 種 類	理 学 博 士
学 位 記 番 号	理博第 975 号
学位授与年月日	昭 和 61 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 5 条第 1 項該当
研 究 科 専 攻	東北大学大学院理学研究科 （博士課程）化学第二専攻
学 位 論 文 題 目	共鳴ラマン励起プロフィールに及ぼす溶媒効果の理論的研究
論文審査委員	（主査） 教 授 中 島 威 教授 伊 藤 光 男 教 授 中 川 一 朗 助教授 安 積 徹

論 文 目 次

第 1 章	序 論
第 2 章	理 論
第 3 章	リコペンの共鳴ラマン励起プロフィールの解析
第 4 章	フェロシトクロム- c の共鳴ラマン散乱
第 5 章	結 語

論文内容要旨

第一章 序論

溶液中溶質分子の吸収スペクトルや共鳴ラマン励起プロフィールは、振電バンドの幅が 100 cm^{-1} 以上のブロードなものが多い。この幅が溶質分子の励起状態の減衰によるものとしては広すぎるので、溶質分子と溶媒分子の何らかの相互作用により広いバンド幅が生じているものと予想される。本研究では、溶媒効果を次の二つに分類する。

一つは溶媒-溶質間の低振動モード（以下単に溶媒モードと呼ぶ）の効果である。このモードは密な分布を持つ振電準位をつくるため、それよりも大きな振動数を持つ溶質分子内振動モードの各振電バンドの幅を広げる役割を果たす。この溶媒モードの存在は、これまで電子移動反応の理論的研究でも議論されており、光の吸収や共鳴ラマン散乱においても溶媒モードの効果を考慮が必要があると思われる。

もう一つの溶媒効果は不均一な広がりによって生じるものである。この効果は、個々の溶質分子がまわりの溶媒分子の配向に依存して異なった電子的エネルギーを持ち、この電子的エネルギーの分布によって生じる。

本研究ではこれら二つの溶媒効果が、吸収スペクトルの形状や共鳴ラマン励起プロフィールにどのような影響を与えるのかを調べることを目的とする。

第二章では溶媒効果の吸収スペクトルの形状や共鳴ラマン励起プロフィールに及ぼす影響を理論的に考察する。第三章ではリコペンの共鳴ラマン励起プロフィールを解析し、第四章ではフェロシクロム-*c* の Soret 帯における共鳴ラマン散乱の実験結果を解析する。第五章では本研究のまとめが行なわれる。

第二章 理論

本研究では溶媒モードの効果を考慮するため、溶媒モードに対して変位した調和振動子モデルを適用する。この結果、溶媒モードの効果は吸収スペクトルに対してガウス型のバンド幅の広がりを与えることが示される。また、不均一な広がり効果もガウス型のバンド幅の広がりを与えることが予想される。なぜなら、溶質分子のまわりの溶媒分子の不規則な配置によって、不均一な広がりが引き起こされているからである。二種類の溶媒効果は吸収スペクトルの振電バンドをガウス型の形状に導びき、そのバンド幅（半値幅）は $\Gamma_{\text{tot}} = \Gamma_{\text{inh}} + \Gamma_{\text{sol}}$ で与えられる。ここで、 Γ_{inh} は不均一幅であり、 Γ_{sol} は溶媒モードの効果によって生じた幅である。吸収スペクトルの形状を解析することにより、 Γ_{tot} の値を推定することはできるが、 Γ_{inh} と Γ_{sol} の値は推定できない。

いっぽう、不均一な広がり効果と溶媒モードの効果は共鳴ラマン励起プロフィールに異なった影響を与えることが示される。そこで、共鳴ラマン励起プロフィールを理論的に解析することにより、不均一な広がり効果と溶媒モードの効果を区別できることが期待される。

第三章及び第四章では、はじめに吸収スペクトルの実験結果を解析して、溶媒効果によって生じる幅 Γ_{tot} の値を推定する。つぎに、この幅が不均一な広がり効果によっているのか、それとも溶媒モードの効果によっているのかを調べるため、推定された Γ_{tot} の値を一定に保ち、 Γ_{inh} と Γ_{sbl} の値を変えて共鳴ラマン散乱強度の計算を行なう。

本研究では吸収スペクトルの形状や共鳴ラマン散乱強度の計算の際、分子内無輻射遷移速度の評価で使われた数値積分法を用いる。この方法は、分子内振動モードの数が増えて励起状態の振電準位の分布が密になっても、計算時間があまり変わらなて利点を持つ。また、数値積分法では振電相互作用の影響を容易に取り込むことができる。

第三章 リコペンの共鳴ラマン励起プロファイルの解析

イソペンタン溶液中の β -カロテンの共鳴ラマン励起プロファイル ($\pi-\pi^*$ 遷移) には溶媒モードの効果が重要な影響を与えていることが知られている。 β -カロテンと同じく11個の共役二重結合を持つリコペンの共鳴ラマン励起プロファイルの場合にも溶媒モードの効果を考慮した理論的解析はこれまでのところ行われていない。本研究では不均一な広がり効果と溶媒モードの効果の両方を考慮して、トルエン溶液中のリコペンの吸収スペクトルの形状や共鳴ラマン散乱強度の計算を行なう。

吸収スペクトルの解析から、 Γ_{tot} の値を 450 cm^{-1} と推定した。また、 Γ_{tot} のかわりに減衰定数の値が 450 cm^{-1} と仮定して吸収スペクトルの形状を計算すると、振電バンドの形状がローレンツ型となり、 $0-0$ バンドの低波数側で実験結果を再現することができなかった。このことから、形状の広がり励起状態の減衰によって生じているのではなく、溶媒効果によって生じていることが予想される。

つぎに、推定された溶媒効果による幅 Γ_{tot} を一定に保ちながら、 Γ_{inh} と Γ_{sol} の値を変えて共鳴ラマン散乱強度の計算を行なう。不均一な広がり支配的である ($\Gamma_{\text{inh}} = 450 \text{ cm}^{-1}$; $\Gamma_{\text{sol}} = 0 \text{ cm}^{-1}$) と仮定して計算すると、共鳴ラマン励起プロファイルの実験結果を再現することはできない。いっぽう、 Γ_{sol} の値が 335 cm^{-1} 以上では、実験と理論の比較的良い一致を得る。 Γ_{sol} の値を 335 cm^{-1} から 450 cm^{-1} にかえて計算しても、共鳴ラマン励起プロファイルにあまり大きな変化はなく、 Γ_{inh} と Γ_{sol} の値を定量的に求めることはできなかった。しかし、本研究の結果、溶媒モードの効果を考慮することが共鳴ラマン励起プロファイルの実験結果を説明するうえで重要であることがわかった。

一般に吸収スペクトルだけを解析する場合、振電バンドの形状がガウス型であるため、バンド幅の広がり不均一な広がりによっているということがしばしば言われる。しかし、本計算によって示されたように、不均一な広がり効果によりバンド幅の広がり支配されていると考え、共鳴ラマン励起プロファイルの実験結果は説明できない。いっぽう、従来のリコペンの共鳴ラマン散乱強度の研究に見られるように、減衰幅と不均一幅のみを考慮し、溶媒モードの効果による幅を無視した解析を行なうと、減衰幅が支配的であるという結論が導かれる。しかし、減

衰幅が支配的な場合、吸収スペクトルの各振電バンドの形状はローレンツ型となり実験結果と矛盾する。

本研究で述べた溶媒モードの効果は吸収スペクトルの形状をガウス型に導びき、さらにこの効果を考慮すると共鳴ラマン励起プロファイルの実験結果を説明することができる。したがって、溶媒モードの効果を検討することによって、観測される共鳴ラマン励起プロファイルと吸収スペクトルの形状の両方を矛盾なく説明できることが結論される。

第四章 フェロシトクロム-c の Soret 帯における共鳴ラマン散乱

フェロシトクロム-c の Soret 帯における 1362 cm^{-1} モードの共鳴ラマン励起プロファイルは異常な非対称性を持ち、その原因はラマンモード以外の分子内振動モードの影響と振電相互作用の影響によるものとされてきた。しかし、これまでの研究では形状の広がりについては十分な議論がなされていない。本研究では不均一な広がりの効果と溶媒モードの効果が共鳴ラマン励起プロファイルにどのような影響を与えるのかを調べることを目的とする。

一般に振電相互作用という用語は、電子波動関数の核座標依存性によって生じる相互作用の意味で使われる場合と、断熱近似の破れによって生じる相互作用の意味で使われる場合がある。本研究ではこれら二つの相互作用の影響を考慮して共鳴ラマン散乱強度の計算を行なう。

吸収スペクトルの形状の解析より、 Γ_{tot} の値を 350 cm^{-1} と推定した。

はじめに、振電相互作用の影響を無視して共鳴ラマン散乱強度の計算を行なう。不均一な広がりのみを考慮した場合 ($\Gamma_{\text{inh}} = 350\text{ cm}^{-1}$, $\Gamma_{\text{sol}} = 0\text{ cm}^{-1}$)、共鳴ラマンプロファイルはほぼ対称となる。いっぽう、 Γ_{sol} の値が 250 cm^{-1} 以上では計算された共鳴ラマン励起プロファイルはやや非対称となるものの、実験で観測される非対称な形状を再現するまでにはいたらない。

つぎに、振電相互作用の影響を考慮して共鳴ラマン散乱強度の計算を行なう。不均一な広がりのみを考慮した場合、励起プロファイルは非対称となるものの $0-0$ バンドと $0-1$ バンドの中間の領域で実験結果を再現しない。いっぽう、 Γ_{sol} の値が 250 cm^{-1} 以上の場合、実験で観測される共鳴ラマン励起プロファイルをよく再現する。以上のことから、非対称な共鳴ラマン励起プロファイルの実験結果を説明するためには、振電相互作用の影響と溶媒モードの効果を考慮しなければならないことが結論される。

第五章 結 語

本研究では、バンド幅の広がり及び溶媒効果を、溶質分子の電子的エネルギーの静的な分布に由来する不均一な広がり効果と溶媒モードの効果の二つに分類して議論した。リコペンやフェロシトクロム-c の共鳴ラマン励起プロファイルの解析の結果、溶媒モードの効果がバンド幅の広がり重要な影響を与えていることがわかった。

論文審査の結果の要旨

斎藤峯雄提出の論文は、共鳴ラマン励起プロフィールに対して、溶媒分子の不均一な配向に基づく電子遷移エネルギーの分布に由来する不均一な広がり（不均一幅 Γ_{inh} ）と溶媒-溶質間の低振動モードに由来する均一な広がり（均一幅 Γ_{sol} ）がどのように寄与しているかを、リコペン及びフェトシトクロームについて調べたものである。

第1章序論に続き、第2章では、断熱近似及びCondon近似の下で、変位した振動子モデルを用い、吸収スペクトル、共鳴ラマン励起スペクトルの形状関数が定式化されている。吸収スペクトルに対しては、溶媒効果がガウス型の形状を与え、その幅は $\Gamma_{tot} = \Gamma_{inh} + \Gamma_{sol}$ で与えられる。吸収スペクトルの形状からは Γ_{inh} , Γ_{sol} の値を別々に決定できないが、共鳴ラマン励起スペクトルの形状に対しては、不均一な広がり均一な広がりが異なる影響を与え、 Γ_{tot} に対して Γ_{inh} と Γ_{sol} がどのように寄与しているかを決定することができる。なお、実際の計算には、多数の振電準位をもつ励起状態に対して特に有効な数値積分法が用いられている。

第3章は、リコペンの共鳴ラマン励起プロフィールを解析したもので、まず、吸収スペクトルの形状、解析より $\Gamma_{tot} = 450 \text{ cm}^{-1}$ を得た。もし、励起状態の減衰定数を 450 cm^{-1} として形状を計算すると、0-0バンドの低波数側で実験値を再現できない。推定された Γ_{tot} を用い、 Γ_{inh} と Γ_{sol} の値を変えて共鳴ラマン励起スペクトルの形状を計算した結果、不均一幅だけを考慮したのでは実験値を再現することができず、溶質-溶媒間の低振動モードに由来する均一幅が重要な寄与をしていることを明らかにした。

第4章では、フェトシトクロームcのSoret帯における 1362 cm^{-1} モードの共鳴ラマン励起プロフィールの非対称な形状を解析したものである。吸収スペクトルの形状解析からえられた $\Gamma_{tot} = 350 \text{ cm}^{-1}$ を用い、Q帯との振電相互作用を考慮して、 Γ_{inh} , Γ_{sol} を変えて形状を計算した結果、不均一幅のみを考慮したのでは、形状は非対称になるものの、0-0バンドと0-1バンドの間で実験値を再現せず、 Γ_{sol} を $250 \sim 350 \text{ cm}^{-1}$ に取ると実験値と良い一致がえられた。

以上本論文は共鳴ラマン励起プロフィールに及ぼす溶媒効果について有用な知見を加えたもので、著者が自立して研究活動を行なうに必要な高度の研究能力と学識を有することを示している。よって斎藤峯雄提出の論文は理学博士の学位論文として合格と認める。